



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年12月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-385181

[ST.10/C]:

[JP2001-385181]

出 願 人

Applicant(s):

宇部興産株式会社

RECEIVED
MAY 16 2002
TC 1100

2002年 2月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2002-3006523

【書類名】 特許願

【整理番号】 MSP0112-02

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D04H 1/58
D04H 1/64
B32B 15/08
C08G 73/10

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社
高分子研究所内

【氏名】 小沢 秀生

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社
高分子研究所内

【氏名】 青木 文雄

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリイミドをバインダーとする含浸材および積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は 1-メチル-2-エチルイミダゾールを含有する水溶性ポリイミド前駆体から得られたポリイミドをガラス繊維のバインダー樹脂とするガラス含浸材。

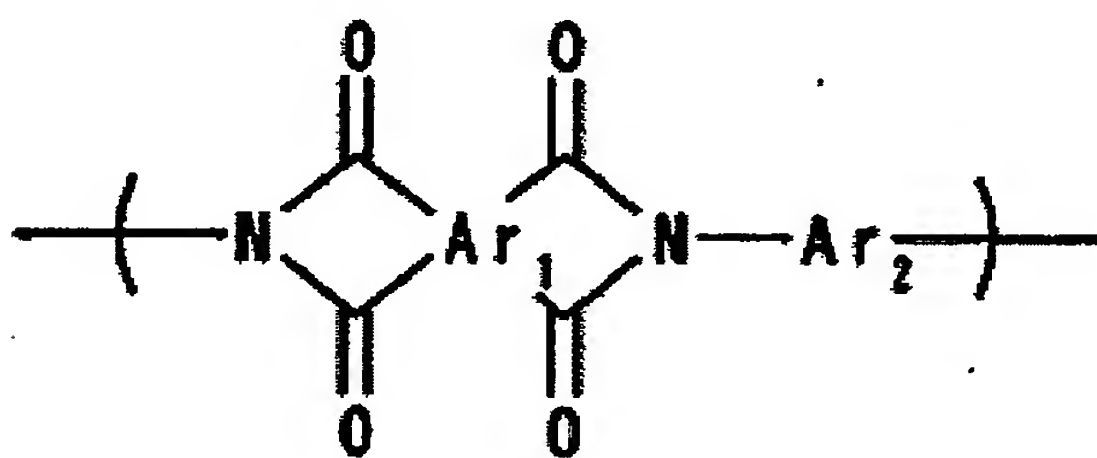
【請求項 2】 ポリイミドが、X線解析により非結晶性である請求項 1 に記載のガラス含浸材。

【請求項 3】 ポリイミドが、テトラカルボン酸成分として 50%以上を 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分として得られたものである請求項 1 に記載のガラス含浸材。

【請求項 4】 請求項 1～3 に記載のガラス含浸材にさらに熱融着性ポリイミドを含浸させたシート状含浸材。

【請求項 5】 熱融着性ポリイミドが、

【化 1】



〔式中、Ar₁は 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基と 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基とが 0 : 100～90 : 10 のモル比である芳香族テトラカルボン酸二無水物残基であり、Ar₂は 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンまたは 1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと p-フェニレンジアミンおよび／またはジアミノジフェニルエーテルとが 10 : 90～100 : 0 のモル比である芳香族ジアミン残基である。〕

で示されるイミド単位を有するポリイミドである請求項 4 に記載のシート状含浸

材。

【請求項 6】耐熱性繊維に水溶性ポリイミド前駆体から得られたポリイミドをバインダー樹脂とする、200℃の雰囲気下に1時間置いてもその引張強度が70%以上保持される耐熱性繊維含浸材。

【請求項 7】請求項 6 に記載の耐熱性繊維含浸材にさらに熱融着性ポリイミドを含浸させて得られるシート状含浸材。

【請求項 8】耐熱性繊維に、フィルムに成形した場合に500℃以上の熱分解温度と200～350℃のガラス転移温度と15%以上の破断伸びを有するポリイミドを与える水溶性ポリイミド前駆体から得られたポリイミドをバインダー樹脂とする耐熱性繊維含浸材にさらに熱融着性ポリイミドを含浸させたシート状含浸材。

【請求項 9】請求項 4 ～ 8 のいずれかに記載されたシート状含浸材に導電性金属層を張り合せた積層体。

【請求項 10】金属層が、銅箔である請求項 9 に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、ポリイミドをバインダーとする含浸材および積層体に関し、特に加熱工程において有機溶媒を実質的に使用することなく製造することができ、成形体が耐熱性および強度を保持しているポリイミドをバインダーとする含浸材および回路用基板として好適な積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電気・電子産業分野や自動車・航空宇宙分野における小型化、軽量化の技術開発が進むなかで、長期耐熱性に優れた不織布が求められている。また、自動車等の塗装ラインの乾燥炉等には断熱材やフィルターとして長期耐熱性のある耐熱不織布が必要になってきている。

【0003】

従来、耐熱性不織布としてはアラミド繊維をフェノール樹脂、エポキシ樹脂あ

るいは熱可塑性ポリエステルから成るバインダーで固定した不織布等が開発されており、例えば特開平 1 0 - 1 3 1 0 1 7 号公報にはポラミド繊維とエポキシ樹脂で回路基板を作成できることが記載されているが、バインダーの耐熱性が不十分なために高温雰囲気下では長期に使用することはできなかった。また、水溶性のポリイミドワニス等がバインダーとして用いられた耐熱性不織布も開発されているが、これでもまだ 2 0 0 ℃ 以上の雰囲気下では強度が大幅に低下し実用的ではなかった。これらの耐熱性不織布は、不織布を構成する繊維の耐熱性は十分であるにもかかわらず、バインダーの耐熱性が不十分であることが大きな問題であった。

【 0 0 0 4 】

このバインダーの耐熱性を改良したものとして、不飽和結合を有するポリイミド系バインダーが特開平 6 - 1 8 4 9 0 3 号に記載されている。

しかし、上記公報に実施例として記載のバインダーは、有機溶媒溶液として使用されており、作業環境の点において必ずしも有利とはいえず、用途が限定されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、この発明者らは、2 0 0 ℃ 以上の雰囲気下に置いてもその引張強度が大幅には低下せず、形態保持性が高く、しかもガラス繊維などの耐熱性の繊維とバインダー樹脂とを混合する際に水溶液の状態で使用することができる新規なポリイミドをバインダーとする含浸材、該含浸材を用いた熱硬化性樹脂の場合のプリプレグに相当するシート状含浸材および該シート状含浸材を用いた積層体を提供することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成した。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、この発明は、1, 2 - ジメチルイミダゾール及び／又は 1 - メチル - 2 - エチルイミダゾールを含有する水溶性ポリイミド前駆体から得られたポリイミドをガラス繊維のバインダー樹脂とするガラス含浸材に関する。

また、この発明は、前記のガラス含浸材にさらに熱融着性ポリイミドを含浸さ

せたシート状含浸材に関する。

【0 0 0 7】

また、この発明は、耐熱性繊維に水溶性ポリイミド前駆体から得られたポリイミドをバインダー樹脂とする、200℃の雰囲気下に1時間置いてもその引張強度が70%以上保持される耐熱性繊維含浸材に関する。

また、この発明は、前記の耐熱性繊維含浸材にさらに熱融着性ポリイミドを含浸させて得られるシート状含浸材に関する。

また、この発明は、耐熱性繊維に、フィルムに成形した場合に500℃以上の熱分解温度と200～350℃のガラス転移温度と15%以上の破断伸びを有するポリイミドを与える水溶性ポリイミド前駆体から得られたポリイミドをバインダー樹脂とする耐熱性繊維含浸材にさらに熱融着性ポリイミドを含浸させたシート状含浸材に関する。

さらに、この発明は、前記シート状含浸材に導電性金属層を張り合せた積層体に関する。

【0 0 0 8】

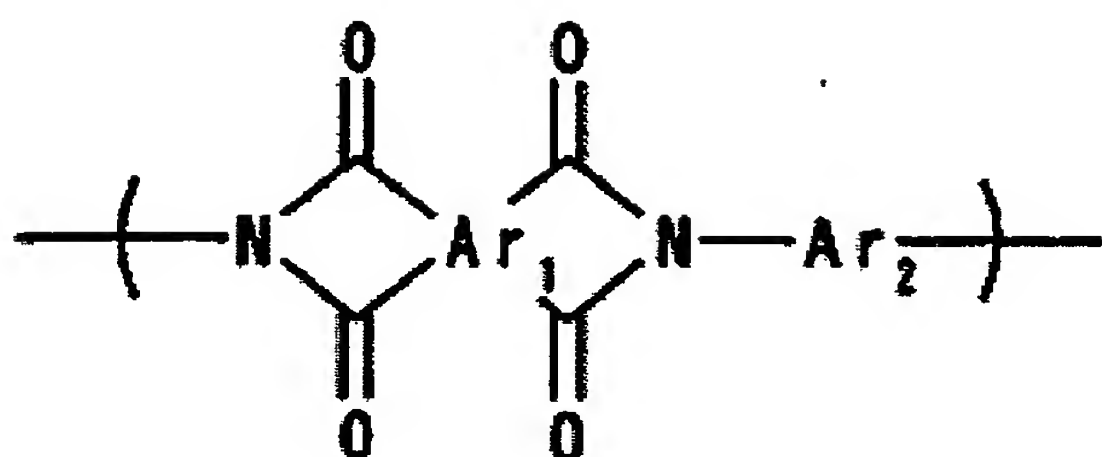
【発明の実施の形態】

以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

- 1) ポリイミドが、X線解析により非結晶性である上記の耐熱性不織布。
- 2) ポリイミドが、テトラカルボン酸成分として50%以上を2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分として得られたものである上記の耐熱性不織布。
- 3) 熱融着性ポリイミドが、下記式

【0 0 0 9】

【化 2】



【0 0 1 0】

〔式中、 Ar_1 は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基と2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基とが0 : 100 ~ 90 : 10のモル比である芳香族テトラカルボン酸二無水物残基であり、 Ar_2 は1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンまたは1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンとp-フェニレンジアミンおよび／またはジアミノジフェニルエーテルとが10 : 90 ~ 100 : 0のモル比である芳香族ジアミン残基である。〕

で示されるイミド単位を有するポリイミドである前記に記載のシート状ガラス含浸材。

4) 金属層が、銅箔である前記の積層体。

【0 0 1 1】

この発明においては、1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールを含有する水溶性ポリイミド前駆体から得られたポリイミド、好適にはポリイミド前駆体にそのカルボキシル基の0.2倍モル当量以上の1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールを含有させることが適当である。

前記の1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールをポリイミド前駆体とともに使用することによって、ポリイミド前駆体の水溶液が得られ、しかも得られるポリイミド成形体の熱的特性および機械的特性が良好である。

【0 0 1 2】

前記の 1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は 1-メチル-2-エチルイミダゾールに代えて、他のジアミン化合物、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1-プロパノールなどを使用すると、ポリイミド前駆体は水溶液となるが得られるポリイミド成形体の熱的特性および機械的特性が低下するので好ましくない。

【 0 0 1 3 】

前記の水溶性ポリイミド前駆体を与えるポリイミドは、テトラカルボン酸成分として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパンの二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタンの二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテルの二無水物やこれらのテトラカルボン酸やハーフエステルなどを使用して得ることができる。前記芳香族テトラカルボン酸成分の一部あるいは全部を脂環式テトラカルボン酸成分で置き換えてもよい。特にテトラカルボン酸成分として、50%以上が2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸成分であるものが好ましい。

【 0 0 1 4 】

また、前記の水溶性ポリイミド前駆体を与えるポリイミドは、芳香族ジアミン成分として、任意の芳香族ジアミン、例えばパラフェニレンジアミン(p-フェニレンジアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンを使用して得ることができるが、好適には1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)

) ベンゼンを使用して得ることができる。前記芳香族ジアミンの一部を脂環式ジアミン、ジアミノポリシロキサンで置き換えてもよい。

【0015】

この発明において、ポリイミドは好適にはX線解析により非結晶性である。

また、この発明におけるポリイミドは、好適にはフィルムに成形した場合に500℃以上の熱分解温度と200～350℃のガラス転移温度と15%以上の破断伸びを有する。

また、この発明において、耐熱性繊維に熱圧着するバインダーとしては、前記のポリイミド前駆体をイミド化したポリイミド樹脂が主成分であることが必要であるが、樹脂あるいは樹脂前駆体が水溶性であれば他の耐熱性樹脂（あるいは樹脂前駆体）をブレンドしても良い。

【0016】

この発明において、ポリイミド前駆体の水溶液は、好適には水溶性ケトンおよび／又はアミド系溶媒中で、ポリイミド前駆体の濃度が0.1～30重量%程度となるように各成分を加えてテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを0～40℃で30分～24時間程度反応させて得られるポリイミド前駆体を、ポリイミド前駆体のカルボキシル基の0.7倍モル当量以上の1,2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールと反応させた後、反応混合物から、析出物を濾集する方法や有機系貧溶媒、例えばアセトンなどにより析出させた析出物を濾集し、ポリイミド前駆体を粉末とし、100℃以下の温度で乾燥し、水にこの粉末と更にポリイミド前駆体のカルボキシル基の0.2倍モル当量以上、特に0.7倍モル当量以上（合計量）、その中でも好ましくは0.9倍モル当量以上（合計量）の1,2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールとを添加し、均一に混合することによって得ることが好ましい。1,2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールは予め水に添加しておいてもよい。

前記のポリイミド前駆体水溶液は粘度（30℃）が0.2～800ポイズ程度であることが好ましい。

【0017】

前記のアミド系溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタムが挙げられ、特にN-メチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミドが好適に使用される。

また、前記の水溶性ケトン類としては、アセトン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ブチルケトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

【0018】

この発明において、前記のテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの反応時、好適には反応後にポリイミド前駆体（ポリアミック酸）と1，2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールとを共在させて反応させ、反応混合物からポリイミド前駆体の粉末状物を分離し、得られた粉末状物を水と混合してポリイミド前駆体水溶液を得る方法が好ましい。

【0019】

前記の1，2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールの量は、反応混合液からポリイミド前駆体を粉末状物として分離する場合にはポリイミド前駆体のカルボキシル基の0.2倍モル当量以上の量であることが好ましい。前記の割合より少ない量では、ポリイミド前駆体がタール化して反応混合物からポリイミド前駆体を粉末として分離することが容易でなくなる。

また、ポリイミド前駆体の水溶液とする際に、ポリイミド前駆体のカルボキシル基の0.7倍モル当量以上（合計）の量であることが好ましい。前記の割合より少ない量では、ポリイミド前駆体の均一な水溶液を得ることが困難である。

【0020】

この発明において、ポリイミド前駆体水溶液をガラス繊維のバインダー樹脂とする方法としては、例えば、ポリイミド前駆体水溶液を、例えば、ガラス繊維に含ませて、加熱してイミド化する方法が挙げられる。

【0021】

この発明におけるガラス繊維としては、不織布、チョップドファイバー、ステープル、パルプ状のいずれでもよい。

前記のガラス繊維の一部あるいは全部を、全芳香族ポリアミド繊維、カーボン繊維、全芳香族ポリエステル繊維、PPS繊維、ポリパラフェニレンスルホン繊維、ポリアミド繊維等が挙げられる。中でも、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等で置き換えてもよい。

また、これらの耐熱性繊維とともに、人造ダイヤモンド、シリカ、マイカ、カオリン、窒化ほう素、酸化アルミニウム、酸化鉄、グラファイト、硫化モリブデン、硫化鉄などの無機粒子状充填剤や有機あるいは無機顔料・着色剤を併用してもよい。これらの添加法としては特に制限はなく、例えばポリアミド前駆体水溶液に加えてもよい。

【 0 0 2 2 】

この発明における耐熱性繊維は、ポリアミド前駆体水溶液と耐熱性繊維、好適にはこれらの積層物とを混合し、100～450℃程度の温度、好適にはポリアミドのガラス転移温度以上の温度、特にポリアミドのガラス転移温度より約20℃以上で450℃以下の温度で5～120分間加熱して、耐熱性繊維含浸物（耐熱性不織布）を形成することができる。

【 0 0 2 3 】

前記の耐熱性繊維含浸物の製造法において、連続的には、先ず耐熱性繊維の短繊維（不織布、チョップドファイバー、ドライパルプ）を大量の水中に分散させて、網上に抄紙して湿潤ウェブを作成する抄紙法、あるいは耐熱性繊維のステープルをローラカード機に通してウェブを作成するカード法によって湿潤ウェブを得る。

【 0 0 2 4 】

次いで、この湿潤ウェブをテトラン布のような厚手の合成樹脂製布で挟み、さらに両側から吸水性基材（例えばで濾紙）で挟み、過剰な水分を除去した後、加熱炉中で120℃程度に加熱して水分を除き乾燥ウェブを得る。そして、ウェブのみを金網（例えば、50メッシュ程度のSUS製金網）で挟み、前記のポリアミド前駆体水溶液であるドープに所定時間（0.1～5分程度）漬け、過剰なドープ液を吸水性基材（例えばで濾紙）に挟んで除いて、ドープ含浸ウェブを得る。

【 0 0 2 5 】

次いで、このドープ含浸ウェブを 1 0 0 ℃ 程度に調節した加熱炉中で 1 0 ～ 3 0 分間程度乾燥した後、熱可塑性性ポリイミド樹脂のガラス転移温度以上の温度、好適には 2 1 0 ～ 4 0 0 ℃、特に 2 5 0 ～ 4 0 0 ℃ 程度で 3 ～ 6 0 分間程度加熱してイミド化して、耐熱性繊維含浸物を得る。

この際、バインダーである熱可塑性性ポリイミド樹脂の量は、前記の乾燥ウェブ重量とイミド化後の耐熱性繊維含浸物（不織布）重量との差から求めることができる。

また、予め 2 5 0 ～ 4 0 0 ℃ 程度にプレス温度設定しておき、前記の耐熱性繊維含浸物を耐熱性フィルム（例えば、ポリイミドフィルム）に挟み、プレス圧 1 ～ 1 0 0 M P a 程度で 0 . 1 ～ 1 0 分間程度熱圧着することができる。

【 0 0 2 6 】

この発明によって得られる耐熱性繊維含浸物（不織布）は、バインダー樹脂を使用するため毛羽抜けの問題が生じず、しかもバインダー樹脂である熱可塑性ポリイミドを加熱成形して得られるものであり、良好な熱特性および機械特性を示し、特に耐熱性不織布についての 2 0 0 ℃ における引張り強度保持率が 7 0 % 以上である。

【 0 0 2 7 】

この発明のシート状含浸物（プリプレグということもある）は、例えば前記の含浸物に熱融着性ポリイミドの有機溶媒溶液あるいは水懸濁液を含浸させ、好適には 2 1 0 ～ 4 0 0 ℃、特に 2 5 0 ～ 4 0 0 ℃ 程度で 3 ～ 6 0 分間程度加熱して熱処理することによって得ることができる。

【 0 0 2 8 】

前記の熱融着性ポリイミドとしては、約 2 1 0 ～ 3 0 0 ℃、特に約 2 1 0 ～ 2 7 5 ℃ で熱融着生を示すポリイミドであれば特に制限はないが、好適には前記の化学式で示されるポリイミドが挙げられる。前記化学式で示される熱融着性ポリイミドは、例えば 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とが 0 : 1 0 0 ～ 9 0 : 1 0 のモル比である芳香族テトラカルボン酸二無水物と 1, 3 - ビス（4 -

アミノフェノキシ)ベンゼンまたは1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンとp-フェニレンジアミンおよび/またはジアミノジフェニルエーテルとが10:90~100:0のモル比である芳香族ジアミンとを有機溶媒中、好適にはNMPやDMAcなどの比較的高沸点の有機溶媒中で重合させた後、120~200℃の範囲内の温度に加熱してイミド化させることによって得ることができる。前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物の一部、好適には50モル%以下をピロメリット酸二無水物で置き換えてもよい。

【0029】

この発明の積層体は、前記のシート状含浸材と導電性金属層、好適には銅、アルミニウム、鉄、金などの金属箔や金属板あるいはこれら金属の合金箔や合金板、特に圧延銅箔、電解銅箔あるいはSUS箔とを250~400℃、1~100MPaで0.1~10分間熱圧着することによって得ることができる。

【0030】

前記の金属層としての銅箔は厚みが3~18μm程度であり、SUS箔は厚みが10~35μm程度であるものが好ましい。

また、銅箔として、表面粗度の余り大きくなくかつ余り小さくない、好適には薄層ポリイミドとの接触面のRzが3μm以下、特に0.5~3μm、その中でも特に1.5~3μmであるものが好ましい。このような金属箔、例えば銅箔はVLP、LP(またはHTE)として知られている。

また、Rzが小さい場合には、金属箔表面を表面処理したものを使用してもよい。

【0031】

前記の積層においては、好適には前記のシート状含浸材と金属箔などの導電性金属層とを、ホットプレスあるいはロールラミネートあるいはダブルベルトプレスなどの連続ラミネート装置によって行うことができる。

【0032】

この発明のシート状耐熱性樹脂含浸物に導電性金属層を張り合わせた積層体は、良好な耐熱性および電気特性を有しており、回路用基板として好適に使用することができる。

【 0 0 3 3 】

【実施例】

以下の記載において、各略号は次の化合物を意味する。

a-BPDA : 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

TPE-R : 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

DMZ : 1, 2-ジメチルイミダゾール

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

DMAc : N, N-ジメチルアセトアミド

【 0 0 3 4 】

以下の各例において、ポリイミドおよびポリイミド含有ガラス不織布の物性は以下の方法によって求めた。

①ポリイミドの熱分解温度

ポリイミドフィルムをセイコーインスツルメンツ社製 SSC 5 2 0 0 TGA 3 2 0 において、窒素中 1 0 °C / 分で昇温し重量減少を測定した。そして、重量減が 3 % に達したときの温度を熱分解温度とした。

②ポリイミドのガラス移転温度

ポリイミドフィルムをセイコーインスツルメンツ社製 SSC 5 2 0 0 DSC 3 2 0 C において、窒素中 2 0 °C / 分で昇温し示差熱を測定した。

③ポリイミドフィルムの破断伸び

ASTM D 8 8 2 に従って測定した。

④加熱雰囲気下での引張り試験

板橋理化工業社製 IRK 式低温度ブライン高温槽 : 型番 LTB 型を引張り試験機にセットし、所定の温度に昇温完了後引張り試験を行った。

【 0 0 3 5 】

合成例 1

ポリイミド前駆体粉末および水溶液の調製

a-BPDA 2 9 . 4 2 g (0 . 1 m o l) とアセトン 6 3 7 . 8 6 g を攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた 5 0 0 m l の 4 口セパラブルフラスコに室温において添加し溶解した後、TPE-R 2 9 . 2 3 g (0 . 1 m o l) をアセトン

200 g に溶解した溶液を 1 分間で加え、2 時間反応させポリイミド前駆体粉末の析出を完結させた。その後、この懸濁液に DMZ 5.87 g (0.06 mol) を添加し、さらに 1 時間攪拌を行なった。そして、この懸濁液を濾過およびアセトン洗浄し、40℃で 10 時間真空乾燥して、63.16 g のポリイミド前駆体化合物の粉末を得た。

このポリイミド前駆体化合物粉末 3 g に対して、水 74.1 g および DMZ 0.9 g (0.0094 mol) を加え 60℃で攪拌しながら 2 時間で溶解しポリイミド前駆体水溶液を得た。

【0036】

ポリイミドの物性

この溶液をガラス基板上に塗布し、空気中において 60℃で 10 分間、100℃で 10 分間、150℃で 10 分間、180℃で 10 分間、210℃で 10 分間、300℃で 10 分間の加熱処理しポリイミド膜を得た。

このポリイミド膜は、熱分解温度が 525℃であり、ガラス転移温度が 257℃であり、引張破断強度が 969 Kg f / cm² で、引張り破断伸びが 70% で、X線解析により非結晶性であることが確認された。

【0037】

合成例 2

ポリイミド粉末の合成および DMA c 溶液の調製

TPE-R 29.23 g (0.1 mol) と NMP 234.60 g を、攪拌機、還流冷却器（水分離器付き）、温度計、窒素導入管を備えた容量 1000 ml の四つ口セパラブルフラスコに、室温において添加し、その混合液に窒素ガス流通と攪拌しながら、a-BPDA 29.42 g (0.1 mol) を添加し、2 時間かけてポリイミド前駆体を得た。その後この溶液を 180℃に加熱し、水を留去しながら 7 時間反応しポリイミドを得た。

そして、この溶液を NMP 293.25 g で希釈しホモジナイザー（ヤマト科学株式会社製オムニミキサー LT）を備えた浴にアセトンを 6500 ml 入れた中に、この溶液を徐々に加えポリイミド粉末を析出させた。この懸濁液は、濾過およびアセトン洗浄し、40℃で 10 時間真空乾燥して、54.06 g のポリイ

ミドの粉末を得た。

このポリイミド粉末 3 0 g に対して、NMP 1 7 0 g 加え室温で攪拌しながら溶解しポリイミド溶液を得た。

また、このポリイミドは、ガラス転移温度が 2 5 6 °C であった。

【0 0 3 8】

実施例 1

目付け 1 1 . 6 3 g / m ² のガラス不織布 5 0 × 5 5 m m に合成例 1 のポリイミド前駆体水溶液を含浸し、ろ紙に挟んで余分な前駆体水溶液を拭き取った。そして、6 0 °C から 3 0 0 °C まで 1 2 分で昇温し 3 0 0 °C で 3 分間熱処理をした後、3 2 0 °C に設定したホットプレス（東洋精機社製、型番 m i n i T E S T P R E S S - 1 0、MP - S C H）によりプレス圧 2 . 5 M P a で 1 分間熱圧着して、0 . 6 5 g / m ² のポリイミドを含有するガラス不織布を得た。

このポリイミド含有ガラス不織布を J I S - P 8 1 1 3 に従って引張り強度を測定したところ、2 . 1 k g / 1 5 m m 幅であった。

このポリイミド含有ガラス不織布を 3 0 0 °C で 1 時間放置した後の引張り強度は 1 . 9 k g / 1 5 m m 幅であった。

【0 0 3 9】

実施例 2

ろ紙に加える圧力を変えて前駆体含浸量を変えた他は実施例 1 と同様に実施して、0 . 9 4 g / m ² のポリイミドを含有するガラス不織布を得た。

このポリイミド含有ガラス不織布の引張り強度は、2 . 1 k g / 1 5 m m 幅であった。

このポリイミド含有ガラス不織布を 3 0 0 °C で 1 時間放置した後の引張り強度は 1 . 9 k g / 1 5 m m 幅であった。

【0 0 4 0】

実施例 3

実施例 1 で得られたポリイミド含有ガラス不織布 1 0 0 × 1 0 0 m m に合成例 2 のポリイミド溶液を含浸した。そして、1 0 0 °C から 3 0 0 °C まで 4 0 分で昇温し 3 0 0 °C で 5 分間熱処理をして、ポリイミドを 6 0 g / m ² の割合で含有す

るプリプレグを得た。

得られたプリプレグは、片面に銅箔（三井金属鉱山株式会社、電解銅箔 3 E C、厚み $35\mu\text{m}$ ）を重ね合わせ、 320°C に設定したホットプレスにより 5MPa で 1 分間熱圧着した。

この積層板の 90° ピール強度は、 1.0kg/cm であった。

また、この積層板を 200°C で 24 時間放置した後室温で 90° ピール強度を測定したところ、 0.8kg/cm であった。

この積層板は、 250°C で 2 時間放置しても膨れを生じなかった。

【0041】

実施例 4

48g/m^2 のガラス織物 $100\times 100\text{mm}$ を使用した他は実施例 1 と同様に実施して、 3.4g/m^2 のポリイミドを含有するガラス織物を得た。

このポリイミドを含有するガラス織物を使用した他は実施例 3 と同様に実施して、ポリイミドを 64g/m^2 含有するプリプレグを得た。

さらに、このプリプレグを使用する他は実施例 3 と同様に実施して、銅箔を貼り合わせた。

この積層板の 90° ピール強度は、 0.9kg/cm であった。

【0042】

【発明の効果】

この発明は以上詳述したような構成を有しているため、下記のような効果を奏する。

この発明によれば、加熱工程において有機溶媒を実質的に使用することなく耐熱性繊維含浸物である不織布を製造することができる。

また、この発明によれば、耐熱性および強度を保持している耐熱性含浸物および積層体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 200℃以上の雰囲気下に置いてもその引張強度が大幅には低下せず、形態保持性の高い、耐熱性不織布に適用することができ、しかも耐熱性の繊維と混合する際に水溶液の状態で使用することができるポリイミド樹脂バインダーを用いた含浸材および積層体を提供する。

【解決手段】 1, 2-ジメチルイミダゾール及び／又は1-メチル-2-エチルイミダゾールを含有する水溶性ポリイミド前駆体から得られたポリイミドをガラス繊維などの耐熱性樹脂製繊維のバインダー樹脂とする耐熱性不織布および金属箔と積層した回路用基板として好適な積層板。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-385181
受付番号	50101856932
書類名	特許願
担当官	第六担当上席0095
作成日	平成13年12月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年12月18日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏 名 宇部興産株式会社